

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09313939 A**

(43) Date of publication of application: **09 . 12 . 97**

(51) Int. Cl.
B01J 23/63
B01D 53/86
B01D 53/94
B01J 21/16

(21) Application number: **09057483**

(22) Date of filing: **12 . 03 . 97**

(30) Priority: **28 . 03 . 96 JP 08 74279**

(71) Applicant: **MAZDA MOTOR CORP**

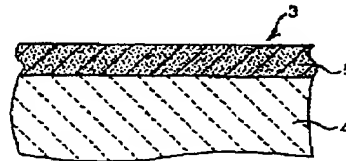
(72) Inventor:
KODA YUKI
ICHIKAWA TOMOJI
YAMADA KEIJI
YAMAMOTO KENICHI
OKAMOTO KENJI
KAMIOKA TOSHITSUGU

(54) **CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS AND ITS PRODUCTION** COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst for cleaning exhaust gas capable of enhancing NO_x cleaning capacity at a time of high temp. while enhancing exhaust gas cleaning capacity at a time of low temp.

SOLUTION: Palladium is contained in a catalyst 3 for cleaning exhaust gas as a catalyst component and cerium oxide and (Ce, Pr) composite oxide are contained as a cocatalyst. Herein, the wt. ratio of cerium oxide and (Ce, Pr) composite oxide is set to a range of 9/1-7/3 and the ratio of cerium to praseodmium in (Ce, Pr) composite oxide is set to a range of 3-50mol%. Since palladium high in low temp. activity as a catalyst component is used in this catalyst 3 for cleaning exhaust gas, exhaust gas cleaning capacity at a time of low temp. is enhanced. Since cerium oxide and (Ce, Pr) composite oxide enhance the catalytic activity of palladium at a time of high temp., exhaust gas cleaning catalyst capacity at a time of high temp., especially, NO_x cleaning capacity can be enhanced.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-313939

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/63			B 0 1 J 23/56	3 0 1 A
B 0 1 D 53/86	Z A B		21/16	Z A B A
53/94			B 0 1 D 53/36	Z A B
B 0 1 J 21/16	Z A B			1 0 2 B
				1 0 4 A
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)				

(21) 出願番号 特願平9-57483

(22) 出願日 平成9年(1997)3月12日

(31) 優先権主張番号 特願平8-74279

(32) 優先日 平8(1996)3月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1号

(72) 発明者 國府田 由紀

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72) 発明者 市川 智士

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72) 発明者 山田 啓司

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

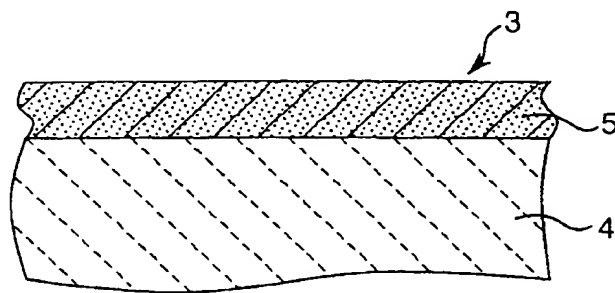
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低温時における排気ガス浄化性能を高めつつ、高温時におけるNO_x浄化性能を高めることができる排気ガス浄化用触媒を得る。

【解決手段】 排気ガス浄化用触媒3には、触媒成分としてパラジウムが含まれ、助触媒として酸化セリウムと(Ce, Pr)複合酸化物とが含まれている。ここで、酸化セリウムと(Ce, Pr)複合酸化物の重量比は9/1～7/3の範囲内に設定され、また(Ce, Pr)複合酸化物中におけるプラセオジムのセリウムに対する割合は3～50モル%の範囲内に設定される。かくして、この排気ガス浄化用触媒3においては、触媒成分として低温活性の高いパラジウムが用いられているので、低温時における排気ガス浄化性能が高められる。そして、酸化セリウムと(Ce, Pr)複合酸化物とが、高温時におけるパラジウムの触媒活性を高めるので、高温時における排気ガス浄化性能、とくにNO_x浄化性能が高められる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 パラジウムを担持している排気ガス浄化用触媒において、酸化セリウムと、セリウムおよびプラセオジムの複合酸化物とを含んでいることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 上記酸化セリウムと上記複合酸化物の重量比が9/1以下であることを特徴とする請求項1に記載された排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 上記酸化セリウムと上記複合酸化物の重量比が7/3以上であることを特徴とする請求項1に記載された排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 上記酸化セリウムと上記複合酸化物の重量比が9/1～7/3の範囲内にあることを特徴とする請求項1に記載された排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 上記複合酸化物中におけるプラセオジムのセリウムに対する割合が3～50モル%の範囲内にあることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれか1つに記載された排気ガス浄化用触媒。

【請求項6】 上記複合酸化物中におけるプラセオジムのセリウムに対する割合が3～20モル%の範囲内にあることを特徴とする請求項5に記載された排気ガス浄化用触媒。

【請求項7】 上記複合酸化物中におけるプラセオジムのセリウムに対する割合が5～20モル%の範囲内にあることを特徴とする請求項6に記載された排気ガス浄化用触媒。

【請求項8】 上記複合酸化物中におけるプラセオジムのセリウムに対する割合が5～7モル%の範囲内にあることを特徴とする請求項7に記載された排気ガス浄化用触媒。

【請求項9】 多孔性の基材にパラジウムを担持させる工程と、パラジウムを担持している上記基材と、酸化セリウムと、セリウムおよびプラセオジムの複合酸化物とを固形分として含むスラリーをつくる工程と、上記スラリーを焼成して排気ガス浄化用触媒とする工程とを含んでいることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項10】 多孔性の基材と酸化セリウムとを混合して基材混合物をつくる工程と、上記基材混合物にパラジウムを担持させる工程と、パラジウムを担持している上記基材混合物と、セリウムおよびプラセオジムの複合酸化物とを固形分として含むスラリーをつくる工程と、上記スラリーを焼成して排気ガス浄化用触媒とする工程とを含んでいることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項11】 上記のセリウムおよびプラセオジムの複合混合物を、セリウムの硝酸塩水溶液とプラセオジムの硝酸塩水溶液とを共沈させてつくるようにしたことを

特徴とする請求項9または請求項10に記載された排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、排気ガス浄化用触媒およびその製造方法に関するものであって、とくに自動車用エンジンから排出される排気ガス中のHC、COおよびNO_xを同時に除去することができる、低温時および高温時における浄化性能に優れるとともに耐熱性にも優れた排気ガス浄化用触媒およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、自動車用エンジンから排出される排気ガスにはHC(炭化水素)、CO(一酸化炭素)、NO_x(窒素酸化物)等の大気汚染物質が含まれているので、近年、該排気ガスの規制が世界的に強化されつつある。とくに、大気汚染が大きな社会問題となっている米国カリフォルニア州では、企業平均NMOG規制が導入され、該排気ガスの規制レベルが段階的に強化されてゆく状況にあるが、このような規制に対処するには、LEVあるいはULEVといった低公害車両を市場に導入(1997年～2000年より段階的に導入)してゆく必要がある。

【0003】 かくして、自動車用エンジンの排気系には、普通、排気ガスを浄化するために、排気ガス浄化用触媒を用いた排気ガス浄化装置(触媒コンバータ)が設けられる。そして、かかる排気ガス浄化用触媒としては、従来より、白金、ロジウム等の貴金属触媒がアルミナ等の多孔性の触媒基材に担持されてなるものが広く用いられている。

【0004】 ところで、このように白金、ロジウム等の貴金属触媒を用いた排気ガス浄化用触媒は、低温時における触媒活性が低いといった難点がある。このため、排気ガス温度が低いとき、例えばエンジンの始動開始直後等においては、排気ガス浄化用触媒の温度が十分には高まらず、エンジンのエミッション性能が悪くなるといった問題がある。そこで、近年、低温時における触媒活性が高いパラジウムを触媒成分として用いた排気ガス浄化用触媒が提案されている(例えば、特開平5-184876号公報、特公平4-72577号公報、特開平1-281144号公報参照)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、触媒成分としてパラジウムを用いた従来の排気ガス浄化用触媒では、低温時の触媒活性は高いものの、高温時におけるNO_x浄化性能が低いといった問題がある。とくに、近年、自動車用エンジンにおいては、エンジン始動開始後に排気ガス浄化用触媒の温度を迅速に高めるために、排気ガス浄化装置が排気通路の上流部分に配置される傾向

3

がある。そして、このように排気ガス浄化装置が排気通路の上流部分に配置されると、通常時には排気ガス浄化用触媒の温度が高くなるので、とくに高温時のNO_x浄化性能が一層低くなるといった問題が生じる。

【0006】本発明は、上記従来の問題点を解決するためになされたものであって、エンジン始動開始直後等の低温時における排気ガス浄化性能を高めつつ、全体の排気ガス浄化性能を悪化させることなく、とくに高温時におけるNO_x浄化性能を高めることができる排気ガス浄化用触媒およびその製造方法を得ることを解決すべき課題ないしは目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】具体的には、上記の課題を解決するためになされた本発明の第1の態様は、パラジウムを担持している排気ガス浄化用触媒において、酸化セリウム(CeO₂)と、セリウム(Ce)およびプラセオジウム(Pr)の複合酸化物(以下、これを「(Ce, Pr)複合酸化物」または「(Ce, Pr)O₂」という)とを含んでいることを特徴とするものである。

【0008】この排気ガス浄化用触媒においては、触媒成分として低温活性の高いパラジウムが用いられているので、エンジン始動開始直後等の低温時における排気ガス浄化性能が高められる。そして、酸化セリウムと(Ce, Pr)複合酸化物とが、高温時におけるパラジウムの触媒活性を高めるので、高温時における排気ガス浄化性能、とくにNO_x浄化性能が高められる。また、高温耐熱性を向上しつつ上記効果を発揮することができる。なお、本明細書において、単に「排気ガス浄化性能」という場合は、HC、COおよびNO_xについての総合的な浄化性能をあらわすものとする。

【0009】上記排気ガス浄化用触媒においては、酸化セリウムと(Ce, Pr)複合酸化物の重量比が9/1(9:1)以下であることが好ましい。この場合、該排気ガス浄化用触媒の高温時におけるNO_x浄化性能が一層高められる。

【0010】また、上記第1の態様にかかる排気ガス浄化用触媒においては、酸化セリウムと(Ce, Pr)複合酸化物の重量比が7/3(7:3)以上であることが好ましい。このようにすれば、該排気ガス浄化用触媒の高温時におけるCO浄化性能がとくに高められる。

【0011】さらに、上記第1の態様にかかる排気ガス浄化用触媒においては、酸化セリウムと(Ce, Pr)複合酸化物の重量比が9/1(9:1)~7/3(7:3)の範囲内にあるのがとくに好ましい。この場合、該排気ガス浄化用触媒の高温時におけるNO_x浄化性能およびCO浄化性能がとくに高められるとともに、低温時における排気ガス浄化性能が一層高められる。

【0012】上記の各排気ガス浄化用触媒においては、(Ce, Pr)複合酸化物中におけるプラセオジウムのセリウムに対する割合が3~50モル%の範囲内にあるの

4

が好ましい。このようにすれば、該排気ガス浄化用触媒のNO_x浄化率がとくに高められる。上記割合は、3~20モル%の範囲内にあるのがより好ましい。このようにすれば、HCおよびCOに対する低温時の排気ガス浄化性能(例えば、T50温度)が一層高められるとともに、NO_x浄化率が一層高められる。上記割合は、5~20モル%の範囲内にあるのがさらに好ましい。このようにすれば、NO_x浄化率がさらに高められる。さらに、上記割合は、5~7モル%の範囲内にあるのが一層好ましい。このようにすれば、HC、COおよびNO_xに対する低温時の排気ガス浄化性能(例えば、T50温度)がなお一層高められる。

【0013】なお、上記排気ガス浄化用触媒において、(Ce, Pr)複合酸化物に代えて、セリウムおよびテルビウム(Tb)の複合酸化物(以下、これを「(Ce, Tb)複合酸化物」または「(Ce, Tb)O₂」という)を用いてもよい。この場合も、(Ce, Pr)複合酸化物を用いた排気ガス浄化用触媒の場合とほぼ同等の作用・効果が得られる。

【0014】また、上記排気ガス浄化用触媒においては、不純物の含有量は1重量%未満であるのが好ましい。この場合、該排気ガス浄化用触媒の排気ガス浄化性能が一層高められる。

【0015】本発明の第2の態様は、パラジウムを担持している排気ガス浄化用触媒の製造方法において、多孔性の基材にパラジウムを担持させる工程と、パラジウムを担持している上記基材と、酸化セリウムと、セリウムおよびプラセオジウムの複合酸化物とを固形分として含むスラリーをつくる工程と、該スラリーを焼成して排気ガス浄化用触媒とする工程とを含んでいることを特徴とするものである。

【0016】また、本発明の第3の態様は、パラジウムを担持している排気ガス浄化用触媒の製造方法において、多孔性の基材と酸化セリウムとを混合して基材混合物をつくる工程と、上記基材混合物にパラジウムを担持させる工程と、パラジウムを担持している上記基材混合物と、セリウムおよびプラセオジウムの複合酸化物とを固形分として含むスラリーをつくる工程と、上記スラリーを焼成して排気ガス浄化用触媒とする工程とを含んでいることを特徴とするものである。

【0017】本発明の第2または第3の態様にかかる製造方法によれば、酸化セリウムと(Ce, Pr)複合酸化物とを含み、パラジウムを触媒成分とする排気ガス浄化用触媒が容易に得られる。そして、このようにして製造された排気ガス浄化用触媒においては、触媒成分として含まれているパラジウムによってエンジン始動開始直後等の低温時における排気ガス浄化性能が高められる一方、酸化セリウムと(Ce, Pr)複合酸化物とによって高温時における排気ガス浄化性能とくにNO_x浄化性能が高められる。

【0018】上記の各製造方法においては、(Ce, Pr) 複合混合物を、セリウムの硝酸塩水溶液とプラセオジムの硝酸塩水溶液とを共沈させてつくるのが好ましい。この場合、該(Ce, Pr) 複合酸化物中におけるセリウムとプラセオジムの割合の調整ないしは設定が容易となる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。図2に示すように、自動車用エンジン(図示せず)の排気ガスを大気に排出するための排気系1には排気ガス浄化装置2が介設され、この排気ガス浄化装置2内には、排気ガス中のHC、CO、NO_x等の大気汚染物質をH₂O、CO₂、N₂等に分解して浄化するための排気ガス浄化用触媒3が充填されている。また、エンジンは、エンジン始動開始直後は所定期間だけ空燃比を理論空燃比(A/F=14.7)よりもリッチ(A/F=1.3~1.4)に設定し、所定期間経過後は、空燃比を理論空燃比に設定するように、O₂フィードバック制御を実行する。

【0020】ここで、排気ガス浄化装置2は、排気系1の上流部分すなわち排気マニホールドに介設されている。すなわち、この排気ガス浄化装置2は、いわゆる直結タイプの排気ガス浄化装置である。したがって、排気ガス浄化装置2に導入される排気ガス温度は比較的高くなり、エンジン始動開始直後等において排気ガス浄化用触媒3の昇温が促進され、その排気ガス浄化性能が高められる。反面、通常運転時における排気ガス浄化用触媒の温度が高くなる傾向があるので、高温時における排気ガス浄化性能の向上が必要とされる。

【0021】図1に示すように、排気ガス浄化用触媒3においては、耐熱性に優れた担体材料であるコーゼライトでつくられたハニカム状の担体4上に、触媒担持層5が形成(固定)されている。ここでは担体材料としてコーゼライトを用いているが、担体材料がコーゼライトに限定されるものではないのはもちろんである。なお、この排気ガス浄化用触媒3においては、担体4の上に単一の触媒担持層5が形成されているだけであるが、この触媒担持層5の外側もしくは内側または両側に別の触媒担持層が形成されてもよい。

【0022】触媒担持層5は、基本的には、触媒成分(活性種)であるパラジウムが、基材である多孔性のγ-アルミナ(γ-Al₂O₃)に担持されてなる構造とされている。そして、この触媒担持層5には助触媒(OSC:酸素貯蔵剤)として酸化セリウム(セリア)と(Ce, Pr) 複合酸化物とが含まれている。この(Ce, Pr) 複合酸化物中においては、セリウムとプラセオジムとが化学的な結合関係を有し、結晶化している。ここで、セリウムとプラセオジムの比率は任意に設定することができる。すなわち、該(Ce, Pr) 複合酸化物の化学式は、(Ce_{1-x}Pr_x)₂O₃とあらわせば、γの値

を0~1の範囲内で任意に設定することができることになる。なお、酸化セリウムと(Ce, Pr) 複合酸化物とは物理的に混合されているだけであり、両者間に化学的な結合関係は存在しない。

【0023】以下、かかる排気ガス浄化用触媒3の製造方法を説明する。すなわち、この排気ガス浄化用触媒3は、次の各工程を経て製造される。

(1) γ-アルミナの熱処理

純粋なγ-アルミナの粉末を900℃の空气中に50時間さらし、該γ-アルミナに対して熱処理を行う。これにより、γ-アルミナの熱安定性が向上する。

【0024】(2) パラジウムの担持

熱処理されたγ-アルミナと酸化セリウム粉末とを物理的に混合した後、この混合物に活性種であるパラジウム化合物(例えば、ジニトロジアミンパラジウム)の水溶液を滴下して含浸させ、この後該混合物を乾燥させる。かくして、触媒成分(活性種)であるパラジウムがγ-アルミナおよび酸化セリウムによって担持されてなるパラジウム担持粉末が得られる。

【0025】(3) (Ce, Pr) 複合酸化物の合成
セリウムの硝酸塩水溶液とプラセオジムの硝酸塩水溶液とを混合した後、この混合物にアンモニアを加えて共沈を起こさせる。そして、この沈殿物を洗浄し、さらに乾燥させた後、600℃程度の温度で焼成する。これにより、(Ce, Pr) 複合酸化物粉末が得られる。この(Ce, Pr) 複合酸化物中におけるセリウムとプラセオジムのモル比率は、およそ(99.9~70):(0.1~30)の範囲内に設定されるのが好ましい。

【0026】(4) ウォッシュコート用スラリの調製
上記パラジウム担持粉末と上記(Ce, Pr) 複合酸化物粉末と水とバインダ(例えば、水和アルミナ)とを混合してウォッシュコート用スラリを調製する。このウォッシュコート用スラリにおいては、酸化セリウムと(Ce, Pr) 複合酸化物の重量比は、所定の範囲内、例えば9/1(9:1)~7/3(7:3)の範囲内に設定される。

【0027】(5) 担体へのウォッシュコート
コーゼライトからなるハニカム状の担体を上記ウォッシュコート用スラリに浸漬し、この後余分なスラリを吹き飛ばす。かくして、担体がウォッシュコート用スラリによってコーティングされる。そして、このようにコーティングされた担体を150℃程度の温度で乾燥させ、さらにこの後500℃の温度で2時間程度焼成する。これにより、排気ガス浄化用触媒が完成する。この排気ガス浄化用触媒において、担体に対する担持量は、担体重量の33~40%に設定されている。

【0028】以下、このようにして製造された本発明にかかる排気ガス浄化用触媒(本案)の浄化性能を測定した結果を、比較のために従来の製造方法により製造された排気ガス浄化用触媒(比較例)のそれと対比しつつ説

明する。なお、比較例である排気ガス浄化用触媒は、助触媒として酸化セリウムのみを用いて、本発明にかかる排気ガス浄化用触媒の場合と同様の製造方法で製造されたものである。酸化セリウムの重量は、上記の実施の形態（本案）の場合と同様である。

【0029】この両排気ガス浄化用触媒の排気ガス浄化性能の評価（活性評価）は、常圧固定床流通式反応装置＜モデルガスの組成＞

プロピレン：1665ppmc
NO_x : 0.1%
CO : 0.6%
N₂ : balance

【0030】図3に、本発明にかかる排気ガス浄化用触媒（本案）および比較例である従来の排気ガス浄化用触媒の熱処理後における、HC、COおよびNO_xについてのT50温度の測定値を示す。なお、両触媒の熱処理は、高温耐熱性を確認するために、これらを1000℃の空气中に24時間さらすことにより行った。ここでT50温度とは、HC、COまたはNO_xの浄化率が50%となるときの排気ガス入口温度[℃]である。つまり、T50温度は該排気ガス浄化用触媒の低温時における排気ガス浄化性能ないしは低温活性を評価するための指標であり、T50温度が低いものほど低温時における排気ガス浄化性能ないしは低温活性が高いことになる。

【0031】また、図4に、本発明にかかる排気ガス浄化用触媒（本案）および比較例である従来の排気ガス浄化用触媒の熱処理後における、400℃および500℃でのNO_x浄化率の測定値を示す。なお、両触媒の熱処理は、高温耐熱性を確認するために、これらを1000℃の空气中に24時間さらすことにより行った。

【0032】図3に示すように、本発明にかかる排気ガス浄化用触媒では、比較例である従来の排気ガス浄化用触媒に比べて、COおよびNO_xについてのT50温度は明らかに低くなっており、またHCについてのT50温度はほぼ同等となっている。したがって、本発明にかかる排気ガス浄化用触媒は、従来の排気ガス浄化用触媒に比べて、低温時における排気ガス浄化性能ないしは低温活性が優れている。

【0033】また、図4に示すように、本発明にかかる排気ガス浄化用触媒では、比較例である従来の排気ガス浄化用触媒に比べて、400℃および500℃におけるNO_x浄化率がいずれも明らかに高くなっている。したがって、本発明にかかる排気ガス浄化用触媒は、従来の排気ガス浄化用触媒に比べて、高温時におけるNO_x浄化性能が優れている。つまり、本発明にかかる排気ガス浄化用触媒は、低温時における排気ガス浄化性能と高温時におけるNO_x浄化性能とを両立させることができるものである。なお、この排気ガス浄化用触媒においては、不純物の含有量は1重量%未満であるのが好ましい。この場合、該排気ガス浄化用触媒の排気ガス浄化性

を用いて、次のような条件で行った。すなわち、浄化すべき排気ガスとしては、空燃比A/Fが14.7±0.9（1Hz）である混合気に対応する排気ガスと等価である、次のような組成のモデルガスを用いた。また、反応装置内における該モデルガスの空間速度は、6000h⁻¹とした。

H₂ : 0.2%
O₂ : 0.6%
CO₂ : 13.9%

能が一層高められる。

【0034】ところで、前記の本発明にかかる排気ガス浄化用触媒（以下、これを「本案排気ガス浄化用触媒」という）においては、助触媒として、(Ce, Pr) 複合酸化物を用いている。しかしながら、該複合酸化物において、該プラセオジウムをプラセオジウム以外の他の希土類元素(X)に置き換えた場合でも同様の作用・効果が得られる可能性がある。そこで、セリウムおよびかかる希土類元素の複合酸化物（以下、これを「(Ce, X) 複合酸化物」という）を助触媒として用いた種々の排気ガス浄化用触媒をつくり、該排気ガス浄化用触媒の排気ガス浄化性能を調べた。

【0035】図5～図7に、それぞれ、希土類元素(X)としてイットリウム(Y)、ランタン(La)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)またはイッテルビウム(Yb)を用いた場合における、(Ce, X) 複合酸化物を含む排気ガス浄化用触媒の、HC、NO_xおよびCOについての、T50温度およびC400温度の実測値を示す。なお、図5～図7には、比較のため、かかる複合酸化物を含まない2種の従来の排気ガス浄化用触媒（比較例Aおよび比較例B）の、HC、NO_xおよびCOについての、T50温度およびC400浄化率の実測値も示している。上記の(Ce, X) 複合酸化物を含む排気ガス浄化用触媒ならびに比較例AおよびBの性状は、以下のとおりである。すなわち、本案排気ガス浄化用触媒は、前記のとおり、(Ce, Pr) 複合酸化物、酸化セリウム、パラジウムおよびアルミナを含んでいるが、(Ce, X) 複合酸化物を含む排気ガス浄化用触媒は、本案排気ガス浄化用触媒中の(Ce, Pr) 複合酸化物を同量の(Ce, X) 複合酸化物で置き換えたものである。したがって、本案排気ガス浄化用触媒と(Ce, X) 複合酸化物を含む排気ガス浄化用触媒とは、複合酸化物（希土類元素の種類は異なるが）と酸化セリウムとパラジウムとアルミナとを同じ量含んでいることになる。そして、比較例AおよびBは、いずれも、(C

e, X) 複合酸化物を含む排気ガス浄化用触媒のXをセリウムで置き換えたもの、つまり本案排気ガス浄化用触媒中の(Ce, Pr) 複合酸化物を、該複合酸化物に相当する量の酸化セリウム(CeO₂)で置き換えたものである。ただし、(Ce, Pr) 複合酸化物と置き換える酸化セリウムの表面積は、比較例Aでは100m²/gであり、比較例Bでは70m²/gである。

【0036】ここにおいて、C400浄化率とは、排気ガスの入口温度が400℃である場合のHC、CO又はNO_xの浄化率[%]である。なお、排気ガスの入口温度が500℃の場合の浄化率は、C500浄化率とよばれる。つまり、C400浄化率は400℃程度の高温時における排気ガス浄化性能を評価するための指標であり、C500浄化率は500℃程度の高温時における排気ガス浄化性能を評価するための指標である。

【0037】これらの各排気ガス浄化用触媒においては、パラジウム担持量は1.3g/L-catとし、また基材にはγ-アルミナを用いている。そして、これらの複合酸化物を含む排気ガス浄化用触媒において、セリウムと希土類元素のモル比は、7/3としている。すなわち、各希土類元素の元素記号を仮にXであらわせば、各複合酸化物は、(Ce_{0.7}X_{0.3})O₂であらわされる。また、各排気ガス浄化用触媒の熱処理は、該排気ガス浄化用触媒を1000℃の空气中に24時間さらすことにより行った。なお、処理すべき排気ガスは、空燃比A/Fが14.7±0.9の混合気に対応する排気ガスと等価なモデルガスを用いている。

【0038】図5～図7に示すように、種々の複合酸化物の中で、希土類元素としてプラセオジウムを用いたものが、総合的にみて最も排気ガス浄化性能が優れているものと考えられる。しかしながら、希土類元素としてテルビウムを用いた場合でも総合的な排気ガス浄化性能、とくに高温でのNO_xおよびCOの浄化性能がかなり優れているので、(Ce, Tb) 複合酸化物も、排気ガス浄化用触媒の助触媒として用いることができるものと考えられる。

【0039】以下、排気ガス浄化用触媒の助触媒と用いられる(Ce, Pr) 複合酸化物中における、プラセオジウムのセリウムに対する好ましい比率を求めるために行った各種実験結果について説明する。なお、以下において、(Ce, Pr) 複合酸化物中におけるプラセオジウムのセリウムに対する比率(以下、これを「Pr比率」という)はモル比であらわすことにする。すなわち、このPr比率をxであらわせば、該(Ce, Pr) 複合酸化物は(Ce_{1-x}Pr_x)O₂であらわされることになる。

【0040】図8に、Pr比率xがそれぞれ異なる(Ce, Pr) 複合酸化物を含むいくつかの排気ガス浄化用触媒(1000℃×24hrの耐久後)における、HC、COおよびNO_xについてのT50温度の実測値を示す。また、図9に、Pr比率xがそれぞれ異なる(C

e, Pr) 複合酸化物を含むいくつかの排気ガス浄化用触媒(1000℃×24hrの耐久後)における、COおよびNO_xについてのC400浄化率およびC500浄化率の実測値()を示す。さらに、図10と図11とに、それぞれ、図9のPr比率xがそれぞれ異なる(Ce, Pr) 複合酸化物を含むいくつかの排気ガス浄化用触媒における、COとNO_xとについてのC400浄化率およびC500浄化率を棒グラフであらわしたものを示す。

【0041】図8によれば、Pr比率xがおおよそ0.03～0.07の範囲内にあるときには、HCおよびCOのT50温度がとくに低く、したがってとくに低温時におけるHCおよびCOの浄化性能が非常に良好であることがわかる。図9によれば、Pr比率xがおおよそ0.05～0.5の範囲内にあるときには高温時のNO_x浄化率が高く、とくに0.07～0.2の範囲内にあるときには高温時のNO_x浄化率が非常に高いことがわかる。また、Pr比率xがおおよそ0.05～0.07の範囲内にあるときには高温時のCO浄化率が高いことがわかる。かくして、図8～図11に示す実測値によれば、Pr比率xの適切な範囲はおおよそ0.03～0.5であり、この場合はとくに高温時におけるNO_x浄化率が高められる。しかしながら、Pr比率xは0.03～0.2の範囲内にあるのが好ましく、この場合はとくに高温時におけるNO_x浄化率およびCO浄化率が高められる。また、Pr比率xは0.05～0.2の範囲内にあるのがさらに好ましく、この場合は高温時におけるNO_x浄化率およびCO浄化率が一層高められる。しかしながら、Pr比率xは0.05～0.07の範囲内にあるのが最良であり、この場合は高温時におけるNO_x浄化率およびCO浄化率が大幅に高められるとともに、低温時におけるHC、COおよびNO_xの浄化性能が高められる。

【0042】ところで、本発明にかかる排気ガス浄化用触媒においては、前記したとおり、助触媒として酸化セリウムと(Ce, Pr) 複合酸化物とが用いられ、これらは単に物理的な混合状態にあるが、これらの混合比率に応じて該排気ガス浄化用触媒の排気ガス浄化性能も変わることになる。以下、本発明にかかる排気ガス浄化用触媒において、酸化セリウムの(Ce, Pr) 複合酸化物に対する好ましい混合比率を求めるために行った各種実験結果について説明する。なお、図12または図13中においては、酸化セリウムの(Ce, Pr) 複合酸化物に対する混合比率は全助触媒中における酸化セリウムの重量%であらわされている(以下、この混合比率を「酸化セリウムの重量%」という)。例えば、この酸化セリウムの重量%が0であれば、助触媒は(Ce, Pr) 複合酸化物のみで構成されることになり、50%であれば酸化セリウムと(Ce, Pr) 複合酸化物とが助触媒中に等重量で含まれ、また100%であれば助触媒は酸化セリウムのみで構成されることになる。

【0043】また、図14または図15中においては、酸化セリウムの(Ce, Pr)複合酸化物に対する混合比率は助触媒中における酸化セリウムと(Ce, Pr)複合酸化物の重量比($CeO_2 / (Ce, Pr)O_2$)であらわされている。例えば、この $CeO_2 / (Ce, Pr)O_2$ が0/10であれば、助触媒は(Ce, Pr)複合酸化物のみで構成されることになり、5/5であれば酸化セリウムと(Ce, Pr)複合酸化物とが助触媒中に等重量で含まれ、また10/0であれば助触媒は酸化セリウムのみで構成されることになる。

【0044】図12に、酸化セリウムの重量%がそれぞれ異なる助触媒を含むいくつかの排気ガス浄化用触媒における、HC、COおよびNO_xについてのT50温度の実測値を示す。また、図13に、酸化セリウムの重量%がそれぞれ異なる助触媒を含むいくつかの排気ガス浄化用触媒における、COおよびNO_xについてのC400浄化率およびC500浄化率の実測値を示す。さらに、図14と図15とに、それぞれ、図13の $CeO_2 / (Ce, Pr)O_2$ がそれぞれ異なる助触媒を含むいくつかの排気ガス浄化用触媒における、COとNO_xについてのC400浄化率およびC500浄化率を棒グラフであらわしたものを示す。

【0045】図12～図15に示す実測値によれば、概ね、酸化セリウムの重量%が高いときほど、HC、COおよびNO_xのT50温度が低くなっている。なお、酸化セリウムの重量%が90%を超えると、該T50温度が再び上昇するようである。また、酸化セリウムの重量%が概ね90%以下の範囲では、NO_xのC400浄化率およびC500浄化率が高くなっている。また、酸化セリウムの重量%が概ね70%以上の範囲では、COのC400浄化率およびC500浄化率が高くなっている。したがって、酸化セリウムの重量%をおよそ70%～90%の範囲内に設定すれば、該排気ガス浄化用触媒の低温時における排気ガス浄化性能を高めるとともに、高温時におけるNO_xおよびCOの浄化性能を高めることができるものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明にかかる排気ガス浄化用触媒の縦断面説明図である。

【図2】 図1に示す排気ガス浄化用触媒を用いた排気ガス浄化装置の縦断面説明図である。

【図3】 本発明にかかる排気ガス浄化用触媒のHC、COおよびNO_xについてのT50温度を、比較例と対比して示した図である。

【図4】 本発明にかかる排気ガス浄化用触媒の400℃および500℃におけるNO_x浄化率を、比較例と対比して示した図である。

【図5】 セリウムおよび希土類元素の複合酸化物を含む種々の排気ガス浄化用触媒の、HCについてのT50温度およびC400浄化率を示すグラフである。

【図6】 セリウムおよび希土類元素の複合酸化物を含む種々の排気ガス浄化用触媒の、NO_xについてのT50温度およびC400浄化率を示すグラフである。

【図7】 セリウムおよび希土類元素の複合酸化物を含む種々の排気ガス浄化用触媒の、COについてのT50温度およびC400浄化率を示すグラフである。

10 【図8】 Pr比率xがそれぞれ異なる(Ce, Pr)複合酸化物を含むいくつかの排気ガス浄化用触媒における、HC、COおよびNO_xについてのT50温度の実測値を示すグラフである。

【図9】 Pr比率xがそれぞれ異なる(Ce, Pr)複合酸化物を含むいくつかの排気ガス浄化用触媒における、COおよびNO_xについてのC400浄化率およびC500浄化率の実測値を示すグラフである。

20 【図10】 Pr比率xがそれぞれ異なる(Ce, Pr)複合酸化物を含むいくつかの排気ガス浄化用触媒における、COについてのC400浄化率およびC500浄化率のうち1つの実測値を示すグラフである。

【図11】 Pr比率xがそれぞれ異なる(Ce, Pr)複合酸化物を含むいくつかの排気ガス浄化用触媒における、NO_xについてのC400浄化率およびC500浄化率のうち1つの実測値を示すグラフである。

【図12】 酸化セリウムの重量%がそれぞれ異なる助触媒を含むいくつかの排気ガス浄化用触媒における、HC、COおよびNO_xについてのT50温度の実測値を示すグラフである。

30 【図13】 酸化セリウムの重量%がそれぞれ異なる助触媒を含むいくつかの排気ガス浄化用触媒における、COおよびNO_xについてのC400浄化率およびC500浄化率の実測値を示すグラフである。

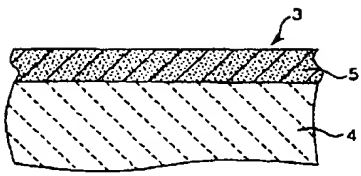
【図14】 重量比 $CeO_2 / (Ce, Pr)O_2$ がそれぞれ異なる助触媒を含むいくつかの排気ガス浄化用触媒における、COについてのC400浄化率およびC500浄化率のうち1つの実測値を示すグラフである。

40 【図15】 重量比 $CeO_2 / (Ce, Pr)O_2$ がそれぞれ異なる助触媒を含むいくつかの排気ガス浄化用触媒における、NO_xについてのC400浄化率およびC500浄化率のうち1つの実測値を示すグラフである。

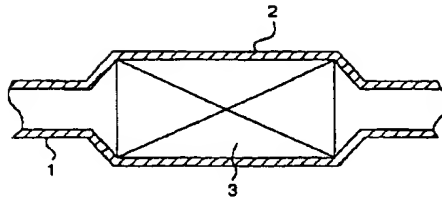
【符号の説明】

- 1…排気系
- 2…排気ガス浄化装置
- 3…排気ガス浄化用触媒
- 4…担体
- 5…触媒担持層

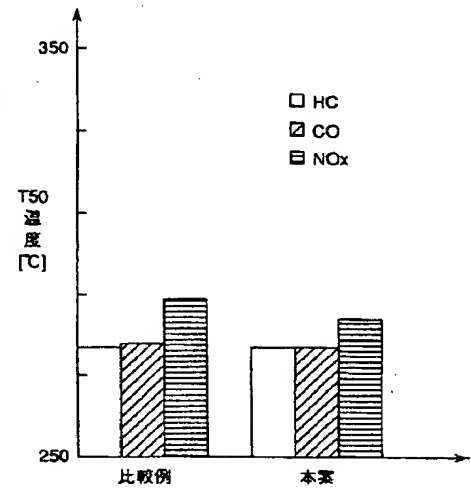
【図1】



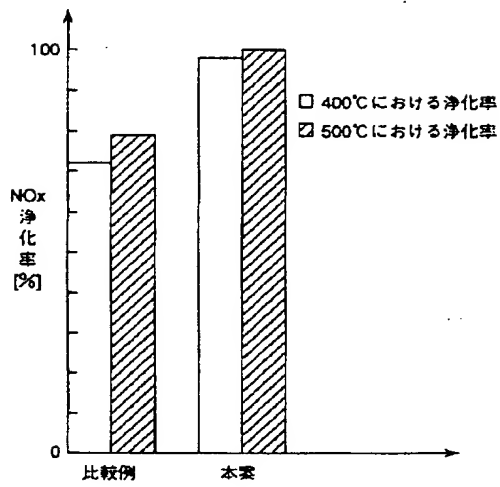
【図2】



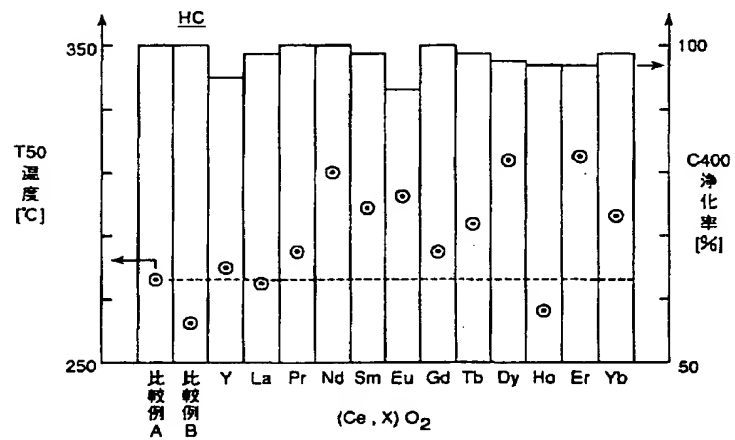
【図3】



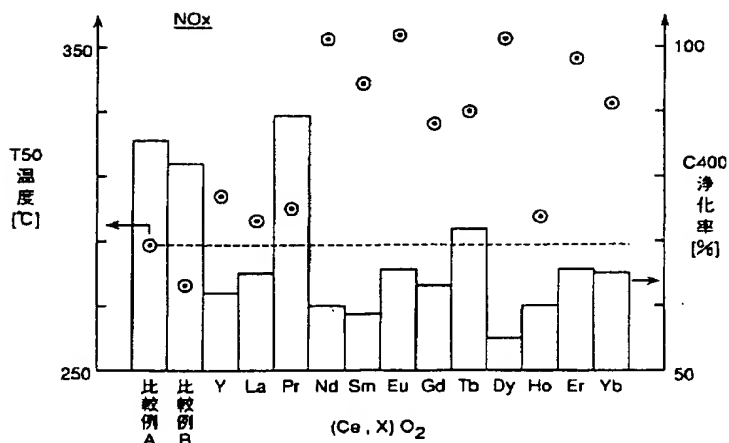
【図4】



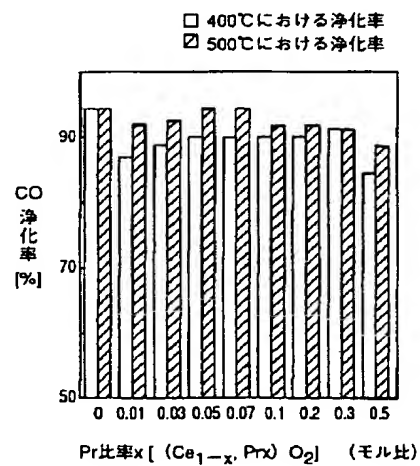
【図5】



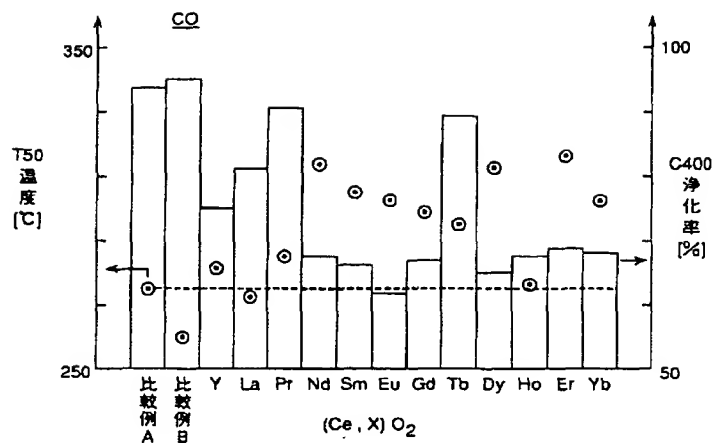
【図6】



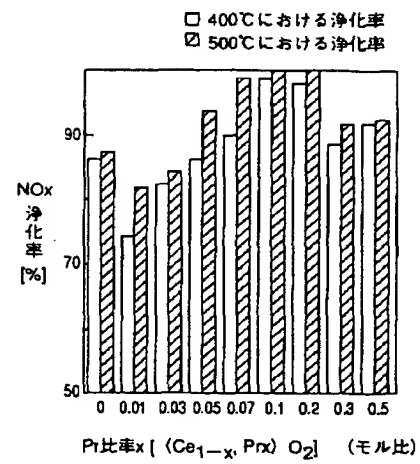
【図10】



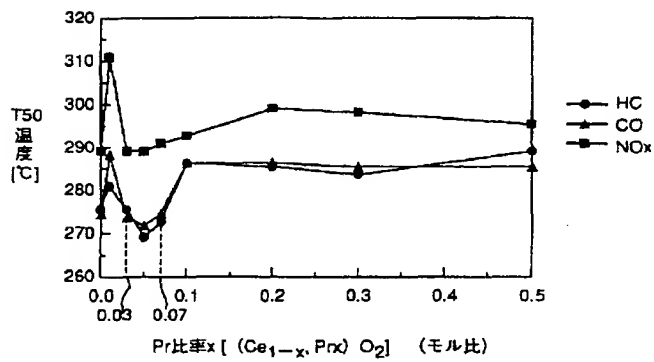
【図7】



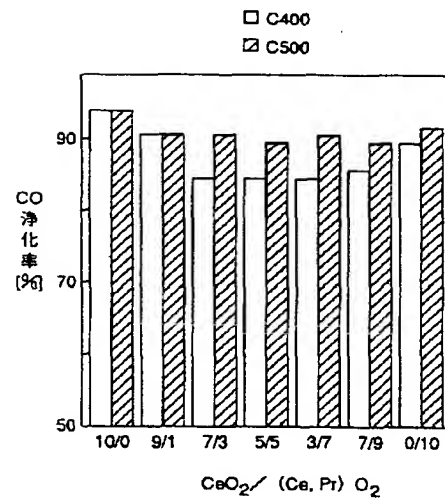
【図11】



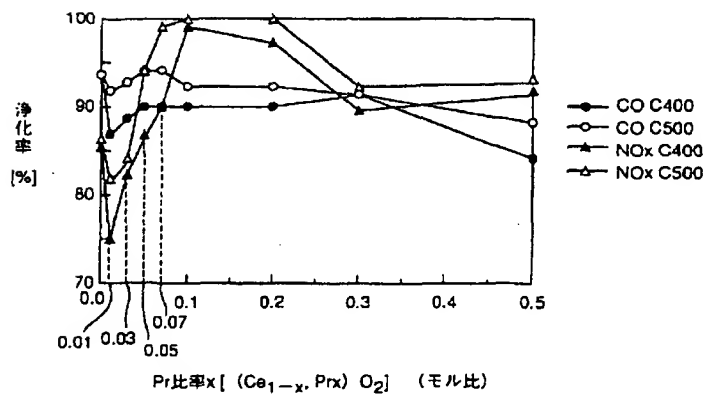
【図8】



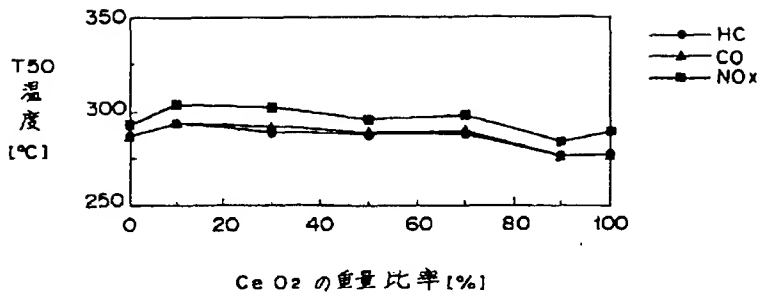
【図14】



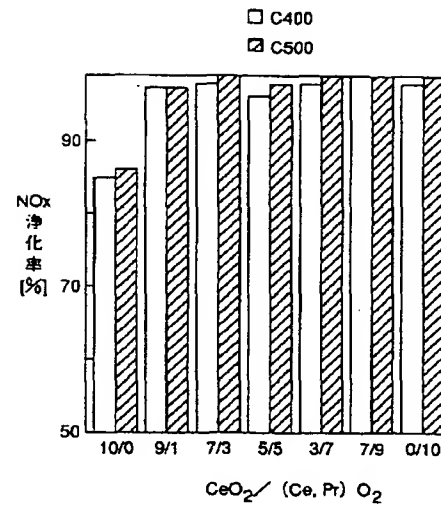
【図9】



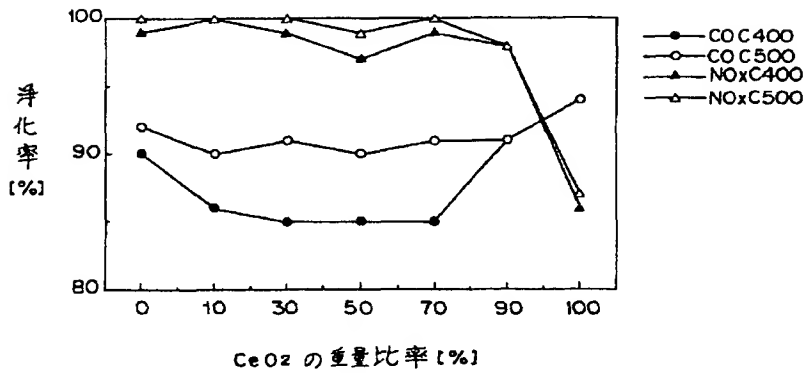
【図12】



【図15】



【図13】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 研一
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
株式会社内

(72)発明者 岡本 謙治
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
株式会社内

(72)発明者 上岡 敏嗣
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
株式会社内